

L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1986-090850 [14] WPINDEX  
DNC C1986-038653

TI Antocyanine dye purificn. - comprising removing its alcoholic soln. using  
cationic exchange resin and ultra-filtration.

DC A91 J01

PA (SANE) SAN-EI CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 61036364 A 19860221 (198614)\* 3 <--  
JP 04041185 B 19920707 (199231) 3 C09B061-00

ADT JP 04041185 B JP 1984-158429 19840727

FDT JP 04041185 B Based on JP 61036364

PRAI JP 1984-158429 19840727

IC ICM C09B061-00

ICS A23L001-275

AB JP 61036364 A UPAB: 19930922

Purificn. comprises removing aq. or alcoholic antocyanine using cationic ion exchange resin, of contained fat, starch, pulp, etc. and then treating by ultra-filtration to remove solute with mol. wt. of 20000 in residual admixt., and either adding silica gel and/or placing under reduced pressure. System is added, after treating with anionic ion-exchange resin, with silica gel and/or placed under reduced pressure.

Pref. soln. of antocyanine is removed from coarse admixt. in acidic condition (below 4.0 pH) and is treated with cation exchange resin to absorb and remove starch, saccharide, fat, and coarse pulp. Acidic condition improves yield of antocyanine. Residual soln. is treated with ultra-filter membrane, under pH below 4. Large solute molecule does not permeate membrane, which is above 20000 mol. wt., and is not contained in permeated dye soln. To this dye soln., silica gel is added to have homogeneous soln. Amt. used is until strange odour of soln. disappears. Temp. of system can be arbitrary. Lower than room temp. is pref. in order to keep dye destruction minimum. Prod. is either conc. soln. or powder.

USE/ADVANTAGE - Odourless antocyanin with excellent brightness and hue can be industrially obt'd.

0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A12-M; J01-D01; J01-F02B

BEST AVAILABLE COPY

文部省

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-36364

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 09 B 61/00

識別記号 庁内整理番号  
C-8018-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 色素アントシアニンの精製法

⑮ 特 願 昭59-158429

⑯ 出 願 昭59(1984)7月27日

⑰ 発 明 者	小 竹 欣 之 輔	豊中市走井1丁目18番6号
⑰ 発 明 者	安 田 侃	豊中市千里園1丁目9番29号
⑰ 発 明 者	小 畑 昌 彦	池田市城南1丁目8番14号
⑰ 出 願 人	三栄化学工業株式会社	豊中市三和町1丁目1番11号

# 明 細 書

## 1 発明の名称

色素アントシアニンの精製法

## 2 特許請求の範囲

(1) アントシアニンの精製に際し、アントシアニンの水、アルコール等溶液から陽イオン交換樹脂を用いて、含有脂肪、でん粉、パルプ等を除去し、ついでこれを阻外阻透膜処理をして、阻透交換物中分子量約20,000以上の溶質分子を除去し、さらにシリカゲルを添加する及び又は減圧下にかくことを特徴とする精製法。

(2) 陽イオン交換樹脂処理後の系にシリカゲルを添加する及び又は減圧下にかく特許請求の範囲(1)に記載の方法。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、食品に係るもの、詳しくは食用の色素アントシアニンに係るものである。アントシアニンは、赤ないし赤紫色色素であり、水溶性

のものである。

(従来の技術)

アントシアニンを含有する固物、例えば、赤キーベツ、赤ブドウ果皮、ベリー類、紫トウモロコシその他の水ないしアルコール抽出液を遠心分離、デカンテーション、ろ過、イオン交換樹脂等を用いて精製するが従来一般に行われている方法である。

しかるに、このような方法によっては、純度の高い製品を得ることができない。その理由は、原料アントシアニン抽出液に含有する脂肪、でん粉、繊維パルプ類、可溶性蛋白、多糖類、その他の充分な除去が困難だからである。これら交換物の存在は、元とえ微量であっても収得物の明度、彩度に大きな影響を及ぼす不快臭の原因となる。

(この発明が解決しようとする問題点)

従来法の欠点を除去して、不快臭がなく、高純度に着色したとき経時的に沈降物も発生せずかつ明度、彩度に優れたアントシアニンを工業的に有利に収得することを目的とする。

## (問題点を解決するための手段)

まず、アントシアニンの水ないしアルコール水その他溶液を片液とする。このようなアントシアニン溶液は、従来法と同様にアントシアニン含有液より取得される。この際色抽出効果を高めるため、系のpHは酸性系にするのが普通である。

布ろ過液、遠心分離法その他の方法により、このものから、粗大実質物を除去した残液を以下工程の出発原料とする。

この出発原料を陽イオン交換樹脂(例えば、住友化学工業製デュオライト)処理をして、該樹脂に出発原料に含有するでん粉類、糖類、脂肪類、粗大バルブ類等を吸着させ、吸着させたものを除去する。この際、系のpHは4以下とすることが好ましい。アントシアニンの収率を大にするためである。ついで、残液を限外ろ過膜処理工程に付する。この残液のpHは4以下とすることが好ましい。このようにすると、系の残液及び小さな溶質分子は該膜を透過するが、大きな溶質分

特開61-36364(2)

子は透過不能となる。ここに溶質分子の大小の判別基準は、分子量約20,000である。このようにすると、約20,000以上の大きな溶質分子(含バルブ類)は透過した色液に実質的に含まれないこととなる。

用いる限外ろ過膜の例としては旭化成ACV-3050、日東電工製NTN-36100、NTN-4220、ダイセル化学工業製DMH250等があげられる。ついで取得した色液にシリカゲルを添加し、均質な溶液系とする。この均質系を減圧下において行ってもよい。その使用量あるいは減圧処理は、液中の異臭の消失完了を限度とする。系の温度は任意であるが、含有色素の破壊量を最小にするためには、常温以下の温度下におく方が好ましい。この工程は限外ろ過膜工程の前あるいは、その工程中に行ってもよい。

取得した面液が目的のアントシアニン色液である。これを母液の形にしあるいは乾燥粉末とすることもできる。また、異臭の除去のため、減圧処理をこのような膜液あるいは乾燥粉末につ

いて行ってもよいことは明らかである。ここに、この発明は、この目的を達し得る。

## (作用)

ア、第1工程の陽イオン交換樹脂処理により、片液色液中の脂肪、でん粉類、粗大バルブ類等が実質的に除去される。

イ、第2工程の限外ろ過膜処理により、色液中の実質物は溶質分子約20,000以上のものが除去される。

ウ、以上の2工程について、上記順序とは逆に限外ろ過膜処理を先に陽イオン交換樹脂処理を後にという順序で行ってはいならない。その詳細は次の実施例により説明される。

## (実施例)

(表) 処理工程の順序とその効能

工程	処理方法	A	B	C	D	E	F
陽イオン交換樹脂処理	デュオライト WK-10 BV=2	1	1	2	3	3	2
限外ろ過膜	NTU-4220 74/cm <sup>2</sup>	2	3	1	1	2	3
シリカゲル	1.0%	3	2	3	3	1	1
評価	濁度	0.001	0.001	0.007	0.008	0.006	0.002
	色度	○	○	×	×	×	○
	臭気	○	○	○	○	○	○

注) 濁度: OD<sub>540</sub> 0.8 K色液を透過した時の60mm径透明入り試管でのOD700値を示す。

エ、シリカゲル及び又は減圧処理により、異臭成分が除去される。

次にこの発明を実施例をもって詳しく説明する。  
実施例1

赤々ヤベツ抽出色液 (L=665.4-650.6-28.2)  
pH=1.6, pH2.5, エタノール10%, 濁度0.051)

1000gをダイイオンWK-10.10gにSV-8, 20℃で通し、多価類、近白質等を除いた色素液(L=68.8, a=68.6, b=-28,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=1.4$ , pH2.6, エタノール10%, 濃度0.088)を得た。

この色素液にシリカゲル(500g)添加し、35℃で約3時間攪拌濾過し脱臭を行った。この処理で脱臭色素液を1200g(L=68.4, a=64.3, d=-20,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=1.0$ , pH2.5, エタノール10%, 濃度0.021)を得た。

次いで、日東電工西製NTV-35100限外濾過膜(分子量10万カット)にて7g/分、流速18g/min, 35℃で濾過を行った。この際0.1%クエン酸(色素安定剤)10% アルコール水(2.000g)を徐々に添加して濾過液2800g(L=66.8, a=55.2, b=-21,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=0.32$ , pH2.6, エタノール10%, 濃度0.001)を得た。

この色素濾過液を逆浸透膜(日東電工西製, NTR-7350)20g/分, 25℃, 流速5g/minで濾過し、色素濃縮液(L=66.7, a=58.3, b=-2.6

し、更に真空凍結乾燥機で乾燥し色素粉末60g(L=58.5, a=42.7, b=10.7,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=1.80$ , pH2.5, 濃度0.0001)を得た。

この精製色素粉末で果汁飲料を調製したところ、5~10℃及び38℃、1ヵ月保存において従来品のような沈澱、異臭等の発生は認められなかった。

### 例3

第トウモロコン抽出色素液1,000g(L=62.5, a=44.5, b=10.6,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=1.50$ , pH2.8, 濃度0.043)に、シリカゲル5gを添加25℃、2時間攪拌後、シリカゲルを分別した脱臭色素液1,000g( $E_{1\%}^{10\text{cm}}=1.48$ , pH2.8, 濃度0.043)を得た。ついで陽イオン交換樹脂ダイイオンWK-20, 50gに20℃でSV=1で通して陰炭白処理後、1,200g(L=68.6, a=46.8, b=20.6,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=1.18$ , pH2.9, 濃度0.018)を得た。

この処理した色素液を旭化成製限外濾過膜ACV-3050を使用し、25~30℃2g/分の条件で処理し、限外濾過液1,500g(L=66.6, a=44.1, b=19.2,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=1.50$ , pH3.0, 濃

特開昭61-36364(3)

$E_{1\%}^{10\text{cm}}=80$ , pH2.3, 11.2g, 濃度0.002)を得た。この精製色素液で果汁飲料を調製(砂糖12g, アドカ果汁5g, クエン酸0.8g, 色素液0.1g)した処、本精製色素液では二日目までの白色沈澱が生成し、又38℃保存時、1ヵ月で確かに異臭が発生したのに対して、沈澱、異臭とも発生を認めなかった。

### 実施例2

エルダベリー抽出色素液1,000g(L=58.6, a=42.8, b=10.7,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=2.0$ , pH1.8, 濃度0.04)を(Duolite C-405)カチオン交換樹脂にSV-1で通した色素液に、シリカゲル0.6gを添加して、ダイセル化学工業製限外濾過膜DMH2.50で濾過を行なった。限外濾過条件は(平均5g/分, 30℃, 流速10g/min)で行った。透過液4000g(L=58.4, a=42.6, b=10.8,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=3.3$ , pH2.0, 濃度0.017)を得た。この処理液を真空膜濾過で濃縮し、濃縮色素液100g(L=58.6, a=42.8, b=10.8,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=1.30$ , pH2.6, 濃度0.0001)を得た。賦形剤デキストリン30gを添加

度0.001)を得た。

この処理された色素液を真空濃縮し、濃縮色素液90g(L=57.4, a=44.5, b=20.4,  $E_{1\%}^{10\text{cm}}=80$ , pH2.3, 濃度0.002)を調製した。この色素液で果汁飲料を調製したところ、38℃1ヵ月及び5~10℃、1ヵ月でも従来に見られるオリ、異臭の発生は認められなかった。

### (発明の効果)

異臭のない明度、彩度に優れたアントシアニンを工業的に有利に収得することができる。

特許出願人

三栄化学工業株式会社

平成 3.11.19 発行

手続補正書(自発)

平成3年7月26日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3.11.19発行

昭和 59 年特許願第 158429 号(特開昭  
51-36364 号、昭和 81 年 2 月 21 日  
発行、公開特許公報 61-364 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 1	識別 記号	庁内整理番号
C09B 61/00		C-7537-4H

特許庁長官 深沢 亘 殿

1.事件の表示 昭和59年 特許願 第158429号

2.発明の名称 色素アントシアニンの精製法

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 郵便番号 561

大阪府豊中市三和町1丁目1番11号

名称 サンエイコゲツコウギョウ  
三栄化学工業株式会社

代表者 清水 孝重

4.補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5.補正の内容 別紙のとおり

特許庁  
3. 7. 29

1.明細書第2頁上から7行目「精製するが」とあるを「精製するの  
が」と補正する。

2.明細書第8頁上から9行目「を以下工」とあるを「を以下の工」と  
補正する。

3.明細書第4頁上から7行目「NTN-35100、NTN」とあるを  
「NTU-35100、NTU」と補正する。

4.明細書第6頁上から2行目「順序とその効能」とあるを「順序とそ  
の評価」と補正する。

5.明細書第7頁上から11行目「NTV-35100」とあるを「NTU-  
35100」と補正する。

6.明細書第9頁上から8行目「対して、沈殿」とあるを「対して、精  
製色素液では沈殿」と補正する。

以上